

LOW MELTING POINT GLASS FOR ELECTRODE COATING

Publication number: JP2002053342

Publication date: 2002-02-19

Inventor: FUJIMINE SATORU; MANABE TSUNEO

Applicant: ASAHI GLASS CO LTD

Classification:

- international: **C03C8/02; C03C8/00;** (IPC1-7): C03C8/02; C03C8/16;
H01J11/02

- european: C03C8/02

Application number: JP20000242408 20000810

Priority number(s): JP20000242408 20000810

Report a data error here

Abstract of JP2002053342

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a low melting point glass for electrode coating not containing PbO and less liable to react with an electrode or a substrate. **SOLUTION:** The low melting point glass consists essentially of, by mass, 20-55% Bi₂O₃, 20-55% B₂O₃, 0-15% SiO₂, 0-15% Al₂O₃, 0-30% SrO, 0-30% BaO, 0-3% CuO and 0-3% CeO₂.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-53342

(P2002-53342A)

(43) 公開日 平成14年2月19日 (2002.2.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 3 C 8/02		C 0 3 C 8/02	4 G 0 6 2
	8/16		5 C 0 4 0
H 0 1 J 11/02		H 0 1 J 11/02	B

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-242408(P2000-242408)

(22) 出願日 平成12年8月10日 (2000.8.10)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 藤峰 哲

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 真鍋 恒夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極被覆用低融点ガラス

(57) 【要約】

【課題】 PbO を含有せず、かつ、電極または基板と反応しにくい電極被覆用低融点ガラスを得る。

【解決手段】 質量百分率表示で実質的に、Bi₂O₃: 20~55%、B₂O₃: 20~55%、SiO₂: 0~15%、Al₂O₃: 0~15%、SrO: 0~30%、BaO: 0~30%、CuO: 0~3%、CeO₂: 0~3%、からなる電極被覆用低融点ガラス。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記酸化物基準の質量百分率表示で実質的に、

Bi_2O_3	20～55％、
B_2O_3	20～55％、
SiO_2	0～15％、
Al_2O_3	0～15％、
SrO	0～30％、
BaO	0～30％、
CuO	0～3％、
CeO_2	0～3％、

からなる電極被覆用低融点ガラス。

【請求項2】軟化点が520～650℃である請求項1に記載の電極被覆用低融点ガラス。

【請求項3】50～350℃における平均線膨張係数が $60 \times 10^{-7} \sim 90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ である請求項1または2に記載の電極被覆用低融点ガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ITO（スズがドーパされた酸化インジウム）または酸化スズ（フッ素、アンチモン、等がドーパされた酸化スズを含む。以下同じ。）等の透明電極を絶縁被覆するのに適した低融点ガラスに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、薄型の平板型カラー表示装置が注目を集めている。このような表示装置においては、画像を形成する画素における表示状態を制御するために各画素に電極を形成しなければならない。画像の質の低下を防ぐために、このような電極として透明電極が用いられている。透明電極としては、ガラス基板上に形成されたITOまたは酸化スズ等の薄膜が多く用いられている。

【0003】特に、前記表示装置の表示面として使用されるガラス基板の表面に形成される透明電極は、精細な画像を実現するために細い線状に加工される。そして各画素を独立に制御するためには、このような微細に加工された透明電極相互の絶縁性を確保する必要がある。

【0004】ところが、ガラス基板の表面に水分が存在する場合やガラス基板中にアルカリ成分が存在する場合、このガラス基板の表面を介して若干の電流が流れてしまうことがある。このような電流を防止するには、透明電極間に絶縁層を形成することが有効である。また、透明電極間に形成される絶縁層による画像の質の低下を防ぐためには、この絶縁層は透明であることが好ましい。このような絶縁層を形成する絶縁材料としては種々のものが知られているが、なかでも、透明であり信頼性の高い絶縁材料であるガラス材料が広く用いられている。

【0005】大型平面カラーディスプレイ装置として期待されているプラズマディスプレイ表示装置（典型的に

は、表示面として使用される前面基板、背面基板および隔壁によりセルが区画形成されており、該セル中でプラズマ放電を発生させることにより画像を形成する表示装置。以下PDPという。）の前面基板においても、前記透明電極をプラズマから保護するプラズマ耐久性に優れたガラス被覆層が必須である。このようなガラス被覆層は、スパッタ法等により真空中で形成する方法もあるが、低融点ガラス粉末をペースト化してガラス基板上に塗布し焼成する方法が従来より広く行われている。

10 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来使用されている電極被覆用低融点ガラス粉末にはPbOが含まれていることが多いが、一方でPbOを含有しない電極被覆用低融点ガラス粉末の開発が望まれている。

【0007】PbOを含有しないガラスとして、たとえば特開平9-278482号公報には、低融点化成分として Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O を多く含有するガラスが開示されている。しかし、このようなアルカリ金属酸化物を多く含有すると、ガラス基板または電極との反応により絶縁破壊が起こる可能性がある。一方、この絶縁破壊の防止策として、特開平9-199037号公報には、ガラス被覆層と透明電極との間の保護膜形成が提案されている。しかしこのような保護膜形成には製造工程増加の問題があった。本発明は、PbOを含有せず、また、ガラス基板または電極との反応性が低い電極被覆用低融点ガラスの提供を目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記酸化物基準の質量百分率表示で実質的に、 Bi_2O_3 20～55％、 B_2O_3 20～55％、 SiO_2 0～15％、 Al_2O_3 0～15％、 SrO 0～30％、 BaO 0～30％、 CuO 0～3％、 CeO_2 0～3％、からなる電極被覆用低融点ガラスを提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の電極被覆用低融点ガラス（以下単に本発明のガラスという。）は、通常は粉末状にして使用される。本発明のガラスの粉末は、印刷性を付与するための有機ビヒクル等を用いてガラスペーストとされ、これを、ガラス基板上に形成された電極上に塗布、焼成して電極を被覆する。PDPにおいては、本発明のガラスは前面基板の透明電極の被覆に好適に使用される。

【0010】本発明のガラスの軟化点は520～650℃であることが好ましい。理由を以下に述べる。前記ガラス基板としては、通常、ガラス転移点が550～620℃のものが用いられる。この場合、ガラス基板の変形を避けるために、前記ガラスペーストの焼成は620℃以下で行われる。焼成を620℃以下で行うためには、

本発明のガラスの軟化点は650℃以下であることが好ましい。また、前記焼成時の早い段階で本発明のガラスが軟化流動して電極を完全に被覆し電極の電気特性劣化を防止するためにも、650℃以下であることが好ましい。より好ましくは640℃以下である。

【0011】一方、PDPの前面基板において、ITOまたは酸化スズ等の透明電極のみでは電気抵抗が高すぎる場合、これら透明電極上にAgやAlや三層構造のCr-Cu-Cr等の金属層（以下、この金属層を金属電極という。）を形成する場合がある。軟化点が520℃未満のガラスによりこれら金属電極を被覆すると、金属電極が侵食されたり、金属電極を介して透明電極の侵食が促進されたりするおそれがある。焼成が550～620℃で行われる場合、軟化点が480℃未満のガラスにより金属電極を被覆するとこれら電極の侵食が顕著になる。また、軟化点が480℃以上520℃未満のガラスにより金属電極を被覆する場合には、電極の侵食はなくなるが、焼成時にガラス層中の気泡が大きくなり透過率が減少するおそれがある。

【0012】したがって本発明のガラスの軟化点は520℃以上であることが好ましい。より好ましくは550℃以上、特に好ましくは580℃以上である。また、軟化点が520℃以上であればガラス被覆層を単層構造にできる。なお、軟化点が520℃未満では電極と直接接触させる形での使用は困難となる。すなわち、軟化点が520℃未満の場合、該軟化点が520℃未満であるガラス被覆層を上層とし、軟化点が520℃以上である別のガラス被覆層を下層とする多層構造としなければならなくなるおそれがある。

【0013】軟化点が580℃以上であれば、軟化流動が完全に始まる前にガラスペースト中の有機ビヒクルは完全に揮発し、有機ビヒクルの炭化物がガラス被覆層中に残って透過率を低下させるおそれは少なく、より好ましい。すなわち、ガラス被覆層の透過率を高くできる可能性が高くなる。

【0014】前記ガラス基板としては、通常、50～350℃の平均線膨張係数（以下単に膨張係数という。）が $80 \times 10^{-7} \sim 90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ のものが用いられる。したがってこのようなガラス基板と膨張特性をマッチングさせ、ガラス基板のそりや強度の低下を防止するためには、本発明のガラスの膨張係数は $60 \times 10^{-7} \sim 90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であることが好ましい。より好ましくは $70 \times 10^{-7} \sim 85 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ である。

【0015】次に、質量百分率表示を用いて本発明のガラスの組成を説明する。 Bi_2O_3 は軟化点を低下させ、または膨張係数を大きくする効果を有し、必須である。55%超では膨張係数が大きくなりすぎる、または黄色着色が顕著になって透過率が低下する。好ましくは51%以下である。20%未満では軟化点が高くなりすぎる。好ましくは30%以上である。

【0016】 B_2O_3 はガラスを安定化させる効果を有し、必須である。55%超では軟化点が高くなりすぎる、または分相する。好ましくは45%以下である。20%未満では、 Bi_2O_3 が多くなりすぎ黄色着色が顕著になって透過率が低下する。好ましくは24%以上である。

【0017】 SiO_2 は必須ではないが、ガラスを安定化させるために15%まで含有してもよい。15%超では軟化点が高くなりすぎるおそれがある。好ましくは10%以下である。 SiO_2 を含有する場合、その含有量は2%以上であることが好ましい。より好ましくは4%以上である。

【0018】 Al_2O_3 は必須ではないが、ガラスを安定化させるために15%まで含有してもよい。15%超では失透するおそれがある。好ましくは10%以下である。 Al_2O_3 を含有する場合、その含有量は0.5%以上であることが好ましい。より好ましくは2%以上である。

【0019】 SrO は必須ではないが、耐水性向上または分相抑制のために35%まで含有してもよい。35%超では失透するおそれがある。好ましくは30%以下、より好ましくは25%以下、特に好ましくは15%以下である。

【0020】 BaO は必須ではないが、耐水性を向上させるために、または分相を抑制するために35%まで含有してもよい。35%超では失透するおそれがある。好ましくは30%以下である。 BaO を含有する場合、その含有量は5%以上であることが好ましい。より好ましくは9%以上である。

【0021】 CuO および CeO_2 はいずれも必須ではないが、焼成して得られるガラス被覆層の透過率を高くするためにそれぞれ3%まで含有してもよい。3%超では CuO または CeO_2 に起因する着色が顕著になりかえって前記透過率が低下するおそれがある。 CuO および CeO_2 の含有量はそれぞれ2%以下であることがより好ましい。特に好ましくはそれぞれ0.5%以下である。

【0022】本発明のガラスは実質的に上記成分からなるが、他の成分を本発明の目的を損なわない範囲で含有してもよい。該他の成分の含有量の合計は、好ましくは10%以下、より好ましくは5%以下である。前記他の成分として以下のようなものが例示される。すなわち、軟化点および膨張係数の調整、ガラスの安定性および化学的耐久性の向上等のために、 ZnO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 La_2O_3 等を含有してもよい。また、軟化点を低下させるために、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 等のアルカリ金属酸化物やF等のハロゲン成分を、絶縁性等を阻害しない範囲で含有してもよい。

【0023】本発明のガラスを焼成する温度（以下焼成温度という。）は、軟化点よりも低く、かつ軟化点との

差 ΔT は20~40℃であることが好ましい。この範囲外では透過率が低下するおそれがある。特に好ましくは ΔT は25~35℃である。

【0024】次に、本発明のガラスをPDP前面基板等の透明電極の被覆に適用した場合について述べる。ガラス基板の上に透明電極が形成され該透明電極が本発明のガラスにより被覆されている基板（たとえばPDP前面基板）については、その「波長550nmの光の透過率」が70%以上であること、および/または、その濁度10が30%以下であること、が好ましい。前記透過率が70%未満または濁度が30%超では、たとえばPDPの画質が低下するおそれがある。前記透過率はより好ましくは75%以上、特に好ましくは80%以上である。また、濁度はより好ましくは25%以下、特に好ましくは20%以下である。

【0025】なお、PDP前面基板に使用されるガラス基板自体の前記透過率および濁度の代表的な値は、ガラス基板厚さ2.8mmの場合、それぞれ90%、0.4%である。また、透明電極は、たとえば幅0.5mmの帯状であり、それぞれの帯状電極が平行するように形成される。各帯状電極中心線間の距離は、たとえば0.83~1.0mmであり、この場合、透明電極がガラス基板表面を占める割合は50~60%である。

【0026】また、本発明のガラスは、PDP背面基板の電極等透明ではない電極の被覆にも適用できる。この場合、フィラー等と混合して使用してもよい。

【0027】

【実施例】表の Bi_2O_3 から CeO_2 までの欄に質量百分率で示す組成となるように、原料を調合して混合し、1200~1350℃の電気炉中で白金ルツボを用いて1時間溶融した。該溶融ガラスを薄板状ガラスに成形した後、ボールミルで粉砕し、低融点ガラスの粉末を得た（例1~16）。

【0028】例1~14の軟化点（単位：℃）、膨張係数（単位： $10^{-7}/^\circ\text{C}$ ）および比誘電率を下記の方法で測定した結果を表に示す。なお、例15、16の低融点ガラスは分相し、PDP前面基板の透明電極被覆への適用は困難であった。

【0029】軟化点：示差熱分析計を用いて測定した。膨張係数：低融点ガラスの粉末を成形後、表に示す焼成温度（単位：℃）で10分間焼成して得た焼成体を直径5mm、長さ2cmの円柱状に加工し、熱膨張計で50~350℃の平均線膨張係数を測定した。

比誘電率：前記焼成体を50mm×50mm×厚さ5mmに加工し、その表面に電極を蒸着して周波数1MHz

での比誘電率を測定した。比誘電率は10.5以下であることが好ましい。10.5超ではPDPの消費電力が増加するおそれがある。より好ましくは10.0以下である。

【0030】例1~14の低融点ガラスの粉末について、該粉末100gを有機ビヒクル25gと混練しガラスペーストを作製した。前記有機ビヒクルは、ジエチレングリコールモノブチルエーテルモノアセテートまたは α -テルピネオールに、エチルセルロースを質量百分率表示で7~18%溶解したものである。

【0031】次に、膜厚が200nmで幅が0.5mmのITO透明電極を、各ITO透明電極の中心線間距離が1.0mmとなるように平行に多数形成した、大きさ10cm×10cm、厚さ2.8mmのガラス基板を用意した。このガラス基板の質量百分率表示の組成は、 SiO_2 :58%、 Al_2O_3 :7%、 Na_2O :4%、 K_2O :6.5%、 MgO :2%、 CaO :5%、 SrO :7%、 BaO :7.5%、 ZrO_2 :3%、ガラス転移点は626℃、膨張係数は $83 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ である。また、前記ITO透明電極はガラス基板の片面に形成されている。

【0032】ITO透明電極が形成されている30mm×30mmの部分に前記ガラスペーストを均一にスクリーン印刷後、120℃で10分間乾燥した。このガラス基板を昇温速度10℃/分で、表に示す焼成温度になるまで加熱し、さらにその温度に30分間維持して焼成した。ITO透明電極を被覆するガラス被覆層の厚さは22~25 μm であった。なお、ガラス被覆層とITO透明電極またはガラス基板との反応は認められなかった。

【0033】焼成後のガラス基板について、550nmの光の透過率（単位：%）および濁度（単位：%）を下記の方法で測定した。

透過率：（株）日立製作所製の自記分光光度計U-3500（積分球型）を用いて波長550nmの光の透過率を測定した。サンプルのない状態を100%とした。透過率は70%以上であることが好ましい。

濁度：（株）スガ試験器製のヘーズメータ（ハロゲン球を用いたC光源）を使用した。ハロゲン球からの光をレンズを通して平行光線とし、サンプルに入射させ、積分球により全光線透過率 T_t と拡散透過率 T_d を測定した。

濁度は、

$$\text{濁度}(\%) = (T_d/T_t) \times 100$$

により算出した。

【0034】

【表1】

例	1	2	3	4	5	6	7	8
Bi_2O_3	41.4	31.6	40.0	43.6	48.1	48.3	50.0	47.5
B_2O_3	29.7	37.8	32.0	25.5	27.6	24.8	28.7	23.4
SiO_2	8.0	2.7	6.8	8.9	5.0	7.5	7.7	7.7
Al_2O_3	3.6	0	0.9	7.1	3.4	3.4	3.5	0
SrO	0	0	0	0	0	0	0	0
BaO	17.0	27.7	20.2	14.7	16.8	15.9	9.9	16.3
CuO	0	0	0	0	0	0	0	0
CeO_2	0.3	0.2	0.3	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1
軟化点	615	625	610	610	590	600	580	600
膨張係数	72	80	76	73	79	78	73	80
焼成温度	590	590	580	600	570	570	550	570
比誘電率	9.2	8.9	9.3	9.3	10.5	10.5	9.7	10.2
透過率	82	80	84	83	84	84	72	85
濁度	12	13	8	10	8	12	25	6

【0035】

* * 【表2】

例	9	10	11	12	13	14	15	16
Bi_2O_3	50.7	50.9	40.0	48.1	45.4	10.3	30.8	28.1
B_2O_3	29.1	26.2	32.0	28.1	29.3	38.9	49.1	58.6
SiO_2	5.2	7.9	6.8	6.7	6.9	14.6	19.9	0.9
Al_2O_3	3.5	3.5	0.9	5.3	3.9	14.2	0	2.1
SrO	11.0	11.3	0	0	0	0	0	0
BaO	0	0	20.2	11.5	14.1	22.0	0	10.1
CuO	0	0	0.3	0	0	0	0	0
CeO_2	0.5	0.2	0	0.3	0.4	0	0.2	0.2
軟化点	585	610	610	580	590	670	—	—
膨張係数	73	72	73	73	74	56	—	—
焼成温度	550	560	570	570	580	600	—	—
比誘電率	9.9	10.0	9.7	9.8	9.8	5.0	—	—
透過率	73	75	82	78	80	2.3	—	—
濁度	26	22	10	15	16	97	—	—

【0036】

【発明の効果】本発明のガラスを用いることにより、ガラス基板上の透明電極を被覆するガラス被覆層を単層として製造できる。また、ガラス基板上の透明電極を本発明のガラスによって被覆することにより、基板の透過率 40

の低下を抑制できる。また、ガラス被覆層の誘電率を低くすることにより、PDPの消費電力を削減できる。また、本発明のガラスはPbOを含有せず、環境への負荷が小さい等の効果を有する。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G062 AA08 AA09 AA15 BB05 BB08
DA01 DA02 DA03 DA04 DB01
DB02 DB03 DB04 DC04 DC05
DC06 DD01 DE01 DF01 EA01
EA10 EB01 EC01 ED01 EE01
EF01 EF02 EF03 EF04 EG01
EG02 EG03 EG04 FA01 FA10
FB01 FC01 FD01 FE01 FF01
FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01
FL02 FL03 GA04 GA05 GA06
GB01 GC01 GD01 GE01 HH01
HH03 HH04 HH05 HH07 HH09
HH11 HH13 HH15 HH17 HH20
JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10
KK01 KK03 KK05 KK07 KK10
MM06 MM12 NN29 NN32 PP13
PP14
5C040 GD07 GD10